

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 SEPTEMBRE 1947.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT.

CORRESPONDANCE.

M. LE MINISTRE DU COMMERCE invite l'Académie à lui donner son avis sur le projet de loi et de règlement d'administration publique qui doit modifier la loi du 2 avril et le décret du 26 juillet 1919, en ce qui concerne les unités électriques et optiques.

(Renvoi à la Commission des Poids et Mesures : MM. É. BOREL, A. COTTON, A. DE GRAMONT, H. VILLAT, L. DE BROGLIE, A. CAQUOT, É.-G. BARRILLON, J. PÈRES, A. PÉRARD, P. CHEVENARD, J. CABANNES, G. DARRIEUS, G. RIBAUD.)

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le Général G.-F. Perrier, par M. DEHALU ;

Éloge funèbre de M. H.-C.-C. Roussilhe, par M. DEHALU.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les semi-groupes analytiques.*

Note ⁽¹⁾ de M. EINAR HILLE, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soit \mathcal{X} un espace complexe (B), $\mathcal{S}(\mathcal{X})$ la totalité d'opérations linéaires et bornées de \mathcal{X} en \mathcal{X} . Une famille à un paramètre d'opérations $T(\xi)$ de $\mathcal{S}(\mathcal{X})$ s'appelle un *semi-groupe* si

$$(1) \quad T(\xi_1)T(\xi_2)x = T(\xi_1 + \xi_2)x, \quad 0 < \xi_1, \xi_2 < \infty, \quad x \in \mathcal{X}.$$

La fonction abstraite $T(\xi)$ est généralement continue au sens fort quand $\xi > 0$. Pour cela il suffit, dans le cas où \mathcal{X} est séparable, que $T(\xi)$ soit faiblement mesurable.

A l'origine, les choses sont bien différentes : la fonction $T(\xi)$ n'approche en général d'aucune limite, même au sens faible, quand $\xi \rightarrow 0$. Mais dans le cas important où $\lim_{\xi \rightarrow 0} T(\xi)x = x$ pour chaque x , on peut aussi établir l'existence de

⁽¹⁾ Séance du 8 septembre 1947.

la limite

$$(2) \quad Ax = \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{1}{\xi} [T(\xi) - 1]x,$$

dans un domaine $\mathcal{O}[A]$ dense en \mathfrak{X} . Cette opération A , qui s'appelle *génératrice infinitésimale* du semi-groupe, n'est pas bornée en général et son spectre peut remplir un demi-plan gauche. Le résolvant de l'opération A est fourni par l'intégrale de Laplace

$$(3) \quad R(\lambda; A)x = \int_0^\infty e^{-\lambda\xi} T(\xi)x d\xi,$$

et, en se servant de l'une ou de l'autre des formules d'inversion de l'intégrale de Laplace, on peut aussi exprimer $T(\xi)x$ par $R(\lambda; A)x$.

Inversement, on peut partir d'une opération A , linéaire et fermée, de \mathfrak{X} en \mathfrak{X} telle que : 1° $\mathcal{O}[A]$ est dense en \mathfrak{X} , 2° $R(\lambda; A)$ est holomorphe dans $\sigma = \mathcal{R}(\lambda) > 0$, et 3° $\sigma \|R(\sigma + i\tau; A)\| \leq 1$. Soit \mathcal{A} la classe de telles opérations. Chaque $A \in \mathcal{A}$ est la *génératrice infinitésimale d'un semi-groupe* $T(\xi; A)$ tel que $\lim_{\xi \rightarrow 0} T(\xi; A)x = x$ pour chaque $x \in \mathfrak{X}$ et $\|T(\xi; A)\| \leq 1$, $\xi > 0$. En effet, on a

$$(4) \quad T(\xi; A)x = \lim_{k \rightarrow \infty} \left\{ \frac{k}{\xi} R\left(\frac{k}{\xi}; A\right) \right\}^k x,$$

relation liée aux formules d'inversion de MM. E. L. Post et D. V. Widder ⁽²⁾.

On peut définir un *calcul opérationnel* pour la classe \mathcal{A} et les fonctions analytiques de la forme

$$f(\lambda) = \int_0^\infty e^{i\lambda\xi} da(\xi),$$

où l'intégrale de Laplace-Stieltjes est supposée absolument convergente pour $\mathcal{R}(\lambda) \leq \gamma$, $\gamma > 0$, de sorte que la correspondance entre $f(\lambda)$ et $f(A)$ deviendra un *isomorphisme continu*. Dans cette correspondance, on a $e^{\lambda\xi} \rightarrow T(\xi; A)$.

2. Les propriétés de $T(\xi; A)$ comme fonction de ξ sont étroitement liées à l'étendue du spectre de l'opération A . Dans ce qui suit on va donner quelques indications sur le cas où $T(\xi; A)$ est une fonction analytique de ξ .

Soit donc $T(\xi)$ analytique dans un intervalle ouvert $(0, \varepsilon)$, $\varepsilon > 0$ arbitrairement petit. Alors on sait ⁽³⁾ qu'il existe une fonction $T(\zeta) \in \mathcal{S}(\mathfrak{X})$ et un domaine Σ avec les propriétés suivantes : (1) Σ est un *semi-module angulaire*, c'est-à-dire, $\zeta_1 + \zeta_2 \in \Sigma$ si $\zeta_1, \zeta_2 \in \Sigma$, $\zeta = 0$ étant un point limite de Σ , qui est d'ailleurs un domaine simplement connexe ⁽⁴⁾. (2) $T(\zeta)$ est holomorphe dans Σ et cesse d'exister en dehors de Σ . (3) $T(\zeta)$ concorde avec $T(\xi)$ sur l'axe réel positif

⁽²⁾ Voir D. V. WIDDER, *The Laplace Transform*, 1941, p. 288.

⁽³⁾ E. HILLE, *Annals of Math.*, 2^e série, 40, 1939, p. 15.

⁽⁴⁾ E. HILLE et M. ZORN, *Annals of Math.*, 2^e série, 44, 1943, p. 557.

(4) $T(\zeta_1) T(\zeta_2) x = T(\zeta_1 + \zeta_2) x$ pour chaque $\zeta_1, \zeta_2 \in \Sigma$ et $x \in \mathfrak{X}$. Notons de plus qu'un semi-module angulaire est, soit le plan entier, soit continu dans un demi-plan.

La norme $\|T(\zeta)\|$ est une fonction sous-harmonique et son logarithme est sous-additif dans Σ . Pour fixer les idées, soit Σ le secteur $|\arg \zeta| < \alpha \leq \pi/2$. On démontre alors l'existence de

$$(5) \quad \sigma(\varphi) = \lim_{r \rightarrow \infty} r^{-1} \log \|T(re^{i\varphi})\|, \quad -\alpha < \varphi < \alpha.$$

La fonction indicatrice $\sigma(\varphi)$ est, soit continue pour $-\alpha < \varphi < \alpha$, soit identiquement $-\infty$. Dans le premier cas, $\sigma(\varphi)$ est la fonction de support d'un domaine convexe D . Soit \bar{D} le domaine conjugué par rapport à l'axe réel (diagramme d'indicateur conjugué). En s'appuyant sur les méthodes classiques de M. G. Pólya⁽⁵⁾, on démontre que le résolvant $R(\lambda; A)$ est holomorphe en dehors de \bar{D} et que tout point extrémal de la frontière de \bar{D} est une singularité spectrale de A . Si, au contraire, $\sigma(\varphi) \equiv -\infty$, alors $R(\lambda; A)$ est une fonction entière de λ , $\|R(\lambda; A)\| \rightarrow 0$ quand $|\lambda| \rightarrow \infty$, $(\arg \lambda| < \alpha + \pi/2$, et l'opérateur $T(\zeta)$ est un élément quasi nilpotent de l'algèbre $\mathfrak{S}(\mathfrak{X})$, et cela pour chaque ζ . Ce cas-là se présente effectivement, par exemple, pour le semi-groupe de l'intégration fractionnaire avec $\mathfrak{X} = L(0, 1)$.

Inversement, soit l'opération $A \in \mathfrak{A}$ assujettie aux conditions suivantes : Si \bar{D} est le plus petit domaine convexe dont la fermeture contient le spectre de A , si D est le domaine conjugué, et si $\sigma(\varphi)$ est la fonction de support de D , alors $\sigma(\varphi)$ devrait être définie pour $-\alpha < \varphi < \alpha$. De plus, si λ est en dehors de \bar{D} à la distance $\delta(\lambda)$ de D , supposons que $\delta(\lambda) \|R(\lambda; A)\| \leq 1$. Alors A est la génératrice infinitésimale d'un semi-groupe $T(\zeta; A)$, holomorphe quand $|\arg \zeta| < \alpha$, dont $\sigma(\varphi)$ est la fonction indicatrice.

Observons en concluant que, si Σ est tout le plan, alors $T(\zeta; A)$ est une fonction entière de ζ d'ordre un et de type normal; la fonction $\sigma(\varphi)$ est définie dans $(-\pi, \pi)$, et A est une opération bornée. Dans ce cas, les opérations $T(\zeta; A)$ forment un groupe et $T(\zeta; A) = \exp(\zeta A)$, où le second membre est défini par la série exponentielle.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les coefficients d'une fonction univalente et le domaine étalé.* Note de M. ARYEH DVORETZKY, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. On sait, d'après M. Littlewood⁽¹⁾, que si la fonction

$$(1) \quad w = f(x) = x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots + a_n x^n + \dots$$

(5) *Math. Zeitschrift*, 29, 1929, p. 585.

(1) *Proceedings of the London Mathematical Society*, 2^e série, 23, 1923, pp. 481-519.

est régulière et univalente dans $|x| < 1$, on a

$$(2) \quad a_n = O(n).$$

Les modules des coefficients a_n dépendent évidemment du domaine étalé Δ , image de $|x| < 1$ dans le plan de w . On peut donc améliorer (2) en tenant compte des propriétés géométriques convenablement choisies de Δ . Ainsi pour Δ étoilé on a $|a_n| \leq n$, pour Δ convexe $|a_n| \leq 1$, et pour Δ borné on a

$$(3) \quad a_n = O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right).$$

Dans la présente Note nous donnons des résultats semblables au dernier pour des domaines Δ assez généraux.

2. Pour l'énoncé précis des résultats, introduisons la fonction $A(R) = A(R; \Delta)$, définie pour $R > 0$ par

$$A(R) = \max_{|w|=R} \min_{w' \notin \Delta} |w' - w|;$$

c'est-à-dire que $A(R)$ désigne le rayon du plus grand cercle ayant son centre sur $|w| = R$ et dont l'intérieur appartient à Δ . [Si toute la circonférence $|w| = R$ est en dehors de Δ , on a, par définition, $A(R) = 0$.]

Voici quelques-uns de nos résultats :

- | | | | | |
|------|---------------------------|-----------------------|-------|--|
| I. | Si $A(R) = O(R^\alpha)$, | $0 < \alpha \leq 1$, | alors | $a_n = O\left(n^{\frac{\alpha}{2-\alpha}}\right)$. |
| II. | $A(R) = O(1)$, | | » | $a_n = O(\log n)$. |
| III. | $A(R) = O(R^\alpha)$, | $\alpha < 0$, | » | $a_n = O(1)$. |
| IV. | $A(R) = O(R^\alpha)$, | $\alpha < -2$, | » | $a_n = O\left(n^{-\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2-\alpha}}\right)$. |

On a aussi

$$I'. \text{ Si } A(R) = O(R^\alpha), \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad \text{alors} \quad a_n = O\left(n^{\frac{\alpha}{2-\alpha}}\right),$$

et de même on a II' et IV' (III' ne diffère pas de III).

Si pour une famille de fonctions (1) les conditions concernant $A(R)$ sont vérifiées *uniformément*, alors les conclusions sur les a_n le sont aussi.

Remarque. — $A(R)$ étant toujours $O(R)$, la proposition I, avec $\alpha = 1$, donne (2) et I à IV fournissent un passage graduel de (2) à (3).

3. Ces résultats, ainsi que d'autres du même genre, se démontrent au moyen du théorème suivant :

Soit $0 < |x| = t < 1$, alors $|f(x)| < R_t$ où R_t est la plus petite racine positive de l'équation

$$(5) \quad A(R) = cR^2 \frac{(1-t)^2}{t},$$

c étant une constante positive universelle. (D'ailleurs on peut prendre $c > 1/6$.)

Cette racine existe toujours, car $A(R)$ est continue, positive pour $R = 0$ et $O(R)$ pour $R \rightarrow \infty$.

Nous ne démontrons pas ici ce théorème, mais nous indiquons comment l'appliquer pour obtenir les résultats I à IV.

4. Par un raisonnement dû à M. Littlewood on a

$$|a_n| r^n \leq \int_0^r \max_{|x|=t} |f(x)| \frac{dt}{t},$$

d'où

$$|a_n| r^n < \int_0^r \frac{R_t}{t} dt.$$

I, II et III se déduisent facilement de cette inégalité. Ainsi, pour obtenir II on remarque que si $A(R)$ est bornée on a en vertu de (5)

$$R_t = O\left(\frac{\sqrt{t}}{1-t}\right)$$

pour $t \rightarrow 1$. Donc

$$|a_n| r^n = O\left(\int_0^r \frac{dt}{(1-t)\sqrt{t}}\right) = O\left(\log \frac{1+\sqrt{r}}{1-\sqrt{r}}\right).$$

Pour $R = 1 - (1/n)$ on obtient II.

Pour obtenir IV il faut combiner le théorème indiqué dans 3 avec l'inégalité bien connue

$$n |a_n|^2 t^{2n} \leq \max_{|x|=t} |f(x)|^2.$$

En effet, de $A(R) = O(R^\alpha)$ découle

$$R_t = O\left(t^{\frac{1}{2-\alpha}} (1-t)^{-\frac{\alpha}{2-\alpha}}\right),$$

pour $t \rightarrow 1$. Posant $t = 1 - (1/n)$ dans $n |a_n|^2 t^{2n} < R_t^2$, on a IV. (On peut supposer α quelconque, mais pour $\alpha \geq -2$, les propositions I à III donnent des résultats meilleurs).

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — Méthodes d'approximation : La condition d'ex-

$$\text{tremum } \delta \frac{\int \bar{\psi} H \psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau} = 0 \text{ et l'écart type de la loi de probabilité de } H. \text{ Note}$$

de M. EDMOND ARNOUS.

NOTATIONS :

(f, g) , produit scalaire de f par g .

$\|f\|^2 = (f, f)$, norme de f .

H , opérateur hamiltonien.

ψ , fonction d'onde, choisie dans le domaine d'existence de H .

m , valeur moyenne de la loi de probabilité attachée à H .

σ , écart type de la loi de probabilité attachée à H .

Rappelons les expressions de m_1 et de σ en fonction de H et ψ :

$$m_1 = \frac{(\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)},$$

$$\sigma^2 = \frac{[\psi, (H - m_1)^2 \psi]}{(\psi, \psi)} = \left\| (H - m_1) \frac{\psi}{\|\psi\|} \right\|^2.$$

DEFINITION. — Si l'écart type σ s'annule, la valeur de H cesse d'être aléatoire; il n'y a plus, en effet, pour H qu'une valeur possible. On dit que la loi de probabilité *dégénère*.

PROPRIÉTÉ À ÉTABLIR. — La valeur moyenne m_1 jouit, comme on sait, d'une propriété remarquable, qui est à l'origine de la plupart des méthodes d'approximation : elle passe par un extremum, chaque fois que ψ vient à se confondre avec une fonction propre de H .

Or, nous connaissons ⁽¹⁾ une autre grandeur qui jouit de la même propriété; c'est l'écart type σ . D'une façon précise, σ passe par un minimum, en s'annulant, chaque fois que ψ vient se confondre avec une fonction propre de H .

Il est donc à peu près évident, qu'en annulant la première variation de m_1 , on annule aussi l'écart type σ , et qu'inversement, en annulant l'écart type σ , on annule la première variation de m_1 : $\{\delta m_1 = 0\} \leftrightarrow \{\sigma = 0\}$.

Dès lors, le sens concret de la condition d'extremum apparaît clairement : $\delta m_1 = 0$ exprime la *dégénérescence de la loi de probabilité de H* .

Nous allons le montrer maintenant en toute rigueur et sans passer par l'intermédiaire des fonctions propres. Mais, auparavant, il nous faut calculer la première variation de m_1 .

CALCUL DE δm_1 . — Imaginons donc que nous donnions à ψ un accroissement $\delta\psi$, dont la longueur $\|\delta\psi\|$ soit petite par rapport à $\|\psi\|$.

Dans ces conditions,

$$\delta \frac{(\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)} = \frac{(\delta\psi, H\psi)(\psi, \psi) - (\psi, H\psi)(\delta\psi, \psi) + (\psi, H\delta\psi)(\psi, \psi) - (\psi, H\psi)(\psi, \delta\psi)}{(\psi, \psi)^2},$$

et, par suite,

$$\delta m_1 = \left(\frac{\delta\psi}{\|\psi\|}, (H - m_1) \frac{\psi}{\|\psi\|} \right) + \left((H - m_1) \frac{\psi}{\|\psi\|}, \frac{\delta\psi}{\|\psi\|} \right).$$

La démonstration est maintenant immédiate.

Démonstration.

$$\sigma = \left\| (H - m_1) \frac{\psi}{\|\psi\|} \right\| = 0$$

entraîne

$$(H - m_1) \frac{\psi}{\|\psi\|} = 0,$$

et, par conséquent, $\delta m_1 = 0$.

(1) E. ARNOUS, *Thèse*, Paris, C. D. U., 1946, p. 85.

Inversement, $\delta m_1 = 0$ entraîne

$$\left(\frac{\delta \psi}{\|\psi\|}, (H - m_1) \frac{\psi}{\|\psi\|} \right) = 0,$$

quel que soit $\delta \psi$, et, par conséquent,

$$(H - m_1) \frac{\psi}{\|\psi\|} = 0, \quad \text{et} \quad \sigma = 0.$$

Remarque. — La démonstration précédente reste valable pour un opérateur self-adjoint quelconque d'un espace de Hilbert quelconque.

ASTROPHYSIQUE. — Sur les intégrales $I_{psnm}(a, b) = \int_0^\infty e^{-px} x^s K_n(ax) K_m(bx) dx$.

Note (1) de M. VLADIMIR KOURGANOFF, transmise par M. Bernard Lyot.

Nous avons, dans une Note précédente (2), défini les fonctions $K_n(x)$ et trouvé deux expressions simples pour les intégrales $I_{p,s,n}(a) = I_{p-1,s+1,n,0}(a, 1)$.

Nous allons maintenant calculer les intégrales $I_{0,0,n,m}(a, b)$, puis montrer que l'on peut réduire $I_{p,s,n,m}(a, b)$, dans le cas $p \neq 0$, à la série, très rapidement convergente, de Legendre et d'Abel

$$(1) \quad x + \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^3}{3^2} + \frac{x^4}{4^2} + \dots, \quad |x| \leq 1.$$

1° Calcul des intégrales $I_{0,0,n,m}(a, b)$. — En remplaçant $K_n(ax)$ et $K_m(bx)$ par leur définition I (1'), on obtient une intégrale triple, où l'on peut intervertir l'ordre des intégrations. On trouve alors, après quelques calculs,

$$(2) \quad I_{0,0,n,m}(a, b) = \frac{1}{m+n-1} \left\{ \frac{(-b)^{m-1}}{a^m} \left[\log \left(1 + \frac{a}{b} \right) + \sigma_{m-1} \left(\frac{a}{b} \right) \right] + \frac{(-a)^{n-1}}{b^n} \left[\log \left(1 + \frac{b}{a} \right) + \sigma_{n-1} \left(\frac{b}{a} \right) \right] \right\} \quad \begin{cases} a > 0, \\ b > 0, \end{cases}$$

où $\sigma_n(q)$ a la même signification que dans I (6), $n = 1, 2, 3, \dots$, $m = 1, 2, 3, \dots$.

2° Calcul des intégrales fondamentales $I_{p,0,1}(a, b) = V_p(a, b)$. — La méthode de l'intégrale triple permet de réduire ces intégrales à la fonction $\psi(x)$ de Legendre et d'Abel (*dilogarithme*) définie pour $x \leq 1$ par

$$(3) \quad \psi(x) = - \int_0^x t^{-1} \log(1-t) dt.$$

Pour $|x| \leq 1$, $\psi(x)$ est représentée par la série (1).

Pour $x < -1$, $\psi(x)$ se ramène à la série (1) par la formule de prolongement

(1) Séance du 18 août 1947.

(2) Séance du 11 août 1947. Les formules de cette Note seront précédées de I.

analytique

$$(4) \quad \psi(x) = \psi\left(\frac{1}{1-x}\right) - \frac{\pi^2}{6} - \log(1-x) \log(-x) + \frac{1}{2} \log^2(1-x).$$

On trouve après quelques transformations que l'on a, pour $p \neq 0$,

$$(5) \quad {}_pV_p(a, b) = -\frac{\pi^2}{6} + \log^2 \sigma - \log \sigma \log ab + \psi\left(\frac{\sigma-a}{\sigma}\right) + \psi\left(\frac{\sigma-b}{\sigma}\right);$$

$$\sigma = a + b + p > 0;$$

$$a > 0; \quad b > 0.$$

En particulier on déduit de la formule (5) que

$$(6) \quad V_1(1, 1) = \int_0^\infty e^{-x} K_1(x) dx = \int_0^1 li^2 x dx = 1,22855867 \dots$$

3° *Calcul des intégrales* $I_{p, 0, n, 1}(a, b)$. — L'application de l'identité

$$(7) \quad (ay + p)^{-1} y^{-n} = p^{-1} y^{-n} - ap^{-1} y^{1-n} (ay + p)^{-1} \quad (p \neq 0),$$

et une intégration par parties, conduisent à une formule de récurrence qui, jumelée avec I(6), donne

$$(8) \quad I_{p, 0, n, 1}(a, b) = (-1)^{n-1} \left(\frac{a}{p}\right)^{n-1} \\ \times \left[V_p(a, b) + \frac{1}{p} \left(\log \frac{\sigma}{b}\right) \sigma_{n-1} \left(\frac{p}{a}\right) - \frac{1}{p} \left(\log \frac{\sigma}{a}\right) \sigma_{n-1} \left(\frac{p}{a-\sigma}\right) \right. \\ \left. - \frac{1}{p} \sum_{\lambda=x}^{n-1} \frac{1}{\lambda} \left(\frac{p}{\sigma-a}\right)^\lambda \sigma_{\lambda-1} \left(\frac{\sigma-a}{a}\right) \right].$$

4° *Calcul des intégrales* $I_{p, 0, n, m}(a, b)$. — En intégrant par parties $I_{p, 0, n, m}(a, b)$, on trouve, compte tenu des propriétés connues de dérivation des fonctions $K_n(x)$ et de leur comportement à l'origine et à l'infini,

$$(9) \quad p I_{p, 0, n, m}(a, b) = (n-1)^{-1} (m-1)^{-1} - a I_{p, 0, n-1, m}(a, b) - b I_{p, 0, n, m-1}(a, b).$$

Puisque nous connaissons déjà (2° et 3°) $I_{p, 0, 1, 1}(a, b)$, $I_{p, 0, n, 1}(a, b)$, et $I_{p, 0, 1, m}(a, b) = I_{p, 0, m, 1}(b, a)$, la formule (9) permet de calculer de proche en proche toutes les intégrales $I_{p, 0, n, m}(a, b)$. Nous avons trouvé ainsi, en posant $I_{1, 0, n, m}(1, 1) = J(n, m)$,

$$\begin{array}{lll} J(1, 2) = 0,4193598, & J(2, 2) = 0,1612805, & J(3, 3) = 0,0578006, \\ J(1, 3) = 0,2426198, & J(2, 3) = 0,0960997, & J(3, 4) = 0,040992, \\ J(1, 4) = 0,1693598, & J(2, 4) = 0,0678739, & J(4, 4) = 0,029127. \end{array}$$

5° *Cas général*. — La formule de récurrence, qu'on obtient par une méthode analogue à celle qui conduit à I(5), donne, par induction, ($s = 0, 1, 2, 3, \dots$),

$$(10) \quad I_{p, s, n, m}(a, b) = (-1)^s a^{-s} (n, s) I_{p, 0, n+s, m}(a, b) + \sum_{k=0}^{s-1} \frac{(-1)^k}{a^{k+1}} (n, k) I_{p+a, s-1-k, m}(b).$$

L'application de la formule (10) achève la résolution du problème, puisque nous savons calculer, par (9) et par I(7), les intégrales du second membre.

REMARQUE. — Dans le cas où a et b ne sont pas positifs tous les deux, $I_{p,s,n,m}(a, b)$ se calculent aisément en utilisant la formule I(8) et en suivant exactement la même marche que ci-dessus. Une étude plus développée des intégrales $I_{p,s,n,m}(a, b)$ paraîtra prochainement aux *Annales d'Astrophysique*.

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — *Influence de la fréquence des décharges, de la longueur d'onde du flux incident et de la tension appliquée sur les courbes de réponse des compte-photons à CuI/alcool.* Note ⁽¹⁾ de M^{me} SOLANGE LORMEAU transmise par M. Louis Hackspill.

La courbe flux lumineux-nombre de décharges par minute des compte-photons de R. Audubert, sensibles dans l'ultra violet, n'est pas en général une droite.

Cette courbe, après une partie qui, pour de faibles flux, peut être assimilée à une droite, s'incurve ensuite fortement (fig. 1).

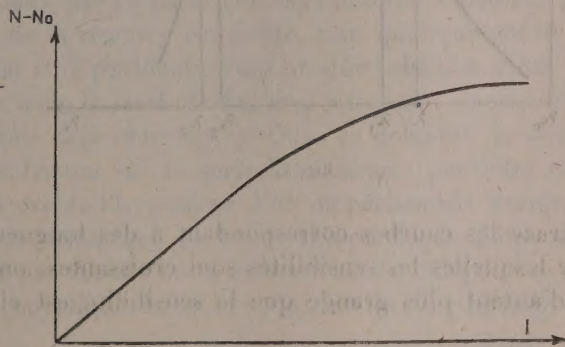


Fig. 1.

Les caractéristiques de ces courbes dépendent des conditions expérimentales.

Si l'on trace pour un même compteur diverses courbes correspondant à des conditions différentes de longueur d'onde et de tension, et si l'on multiplie les ordonnées de manière à leur donner la même pente à l'origine, on constate que pour des intensités assez grandes elles divergent assez fortement les unes des autres. Dans une région qui correspond aux faibles intensités lumineuses, on peut admettre que ces courbes sont des droites; toutefois cela n'est qu'une approximation; si l'on provoque des variations de flux de 1 à 10 en opérant de façon à réaliser un nombre élevé de décharges par minute, on constate une

(1) Séance du 7 juillet 1947.

incurvation d'autant plus importante que le nombre des décharges est plus grand dans le domaine où l'on se trouve.

La longueur d'onde de la lumière incidente intervient également. Si, toutes choses égales d'ailleurs, on trace la courbe flux lumineux-nombre de décharges pour deux longueurs d'onde, on constate que ces deux courbes sont nettement différentes. Si l'on utilise deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 pour lesquelles la sensibilité σ de la cellule est la même (fig. 2), on obtient exactement les mêmes

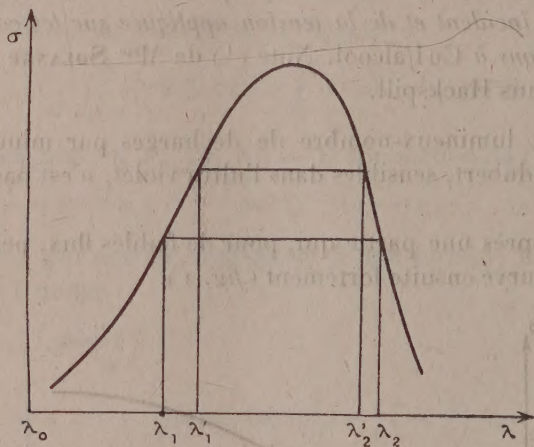


Fig. 2.

courbes. Si l'on trace les courbes correspondant à des longueurs d'onde λ_1 et λ'_1 ; λ_2 , λ'_2 , pour lesquelles les sensibilités sont croissantes, on constate que l'incurvation est d'autant plus grande que la sensibilité est elle-même plus grande.

Il semble donc que l'aplatissement de la courbe dépende uniquement de la sensibilité des compteurs, car les énergies qui correspondent aux longueurs d'onde λ_1 et λ'_1 sont très différentes.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la valeur initiale du flux lumineux. En utilisant des flux lumineux initiaux croissants et en traçant pour chacun d'eux les courbes intensité-nombre de décharges, on constate : que la courbe est d'autant plus aplatie que le flux initial est plus important.

Ce phénomène n'est pas dû uniquement à des différences de sensibilité initiale, car si en variant la longueur d'onde on opère de façon à avoir la même sensibilité initiale et des flux initiaux différents, on constate que la courbe qui correspond au flux le plus grand est la plus incurvée.

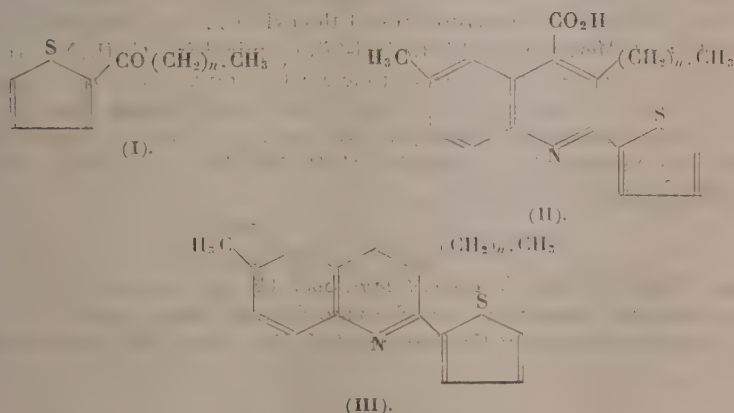
Enfin l'étude des courbes précédentes en fonction de la tension appliquée au compteur montre que, toutes choses égales d'ailleurs, les courbes sont d'autant plus aplaties que la tension est plus grande.

On peut expliquer ce dernier fait par le retard à l'amorçage de la décharge, retard qui est fonction de la tension appliquée (R. Audubert).

Les impulsions peuvent alors chevaucher et donnent lieu à un aplatissement supplémentaire.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles recherches sur la réactivité des alcoyl-2 thiényl-cétones*. Note ⁽¹⁾ de MM. PAUL CAGNIANT et ANTONIN DELUZARCHE, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note récente ⁽²⁾ nous avons étudié la condensation de l'isatine et de la méthyl-5 isatine, selon Pfizinger, avec quelques alcoyl-2 thiényl-cétones de formule générale (I) jusqu'à $n=4$. Dans le présent travail nous avons préparé toute une série de ces cétones (I) de $n=4$ à $n=10$ et les avons condensées, sauf l'octoyle-2 thiophène, avec la méthyl-5 isatine. Nous obtenons ainsi la série correspondante des acides cinchoniques substitués de formule générale (II) qui sont facilement décarboxylés en méthyl-6 alcoyl-3 thiényl-(2'.2) quinoléines de formule générale (III). Ces bases cristallisent mieux et fondent plus haut que les bases correspondantes obtenues à partir de l'isatine. Le rendement de la réaction est faible, mais quel que soit n , toujours suffisant pour l'isolement et la purification des produits obtenus. Nous avons condensé la valérophénone avec la méthyl-5 isatine, mais sans succès, cela étant en accord avec les résultats déjà obtenus ⁽³⁾. Dans ce domaine, la série thiophénique se différencie totalement de la série benzénique; peut-être cette différence de réactivité, qui exclut l'hypothèse d'un empêchement stérique, est-elle due au caractère hyperaromatique du noyau thiophénique. Nous nous proposons de vérifier ce fait par l'étude de la même réaction dans d'autres séries de cétones à noyaux hétérocycliques benzoides, comme les alcoyl-2 furyl et pyrrolyl-cétones.



⁽¹⁾ Séance du 4 août 1947.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1148.

⁽³⁾ BUU-HOÏ et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 13, 1946, p. 126.

Partie expérimentale. — Préparation des cétones (I) : Nous avons traité un mélange de $o^{\text{mol}}, 1$ de thiophène et $o^{\text{mol}}, 1$ de chlorure d'acide, dissous dans 80^{cm^3} de CS_2 et refroidi à -10° , par $o^{\text{mol}}, 13$ de Cl_3Al fraîchement sublimé et très finement pulvérisé, ajouté par petites portions en l'espace de 30 minutes et agité à la main. Après l'addition du catalyseur, on laisse la réaction se terminer à température ambiante pendant 30 minutes, puis on décompose et l'on obtient par la suite des opérations habituelles les substances désirées (I), avec un rendement de 60 à 80 % environ. Certains auteurs (⁴) prétendent que, dans le cas de l'acétyl-2 thiophène, cette façon de procéder ne donne que des substances résineuses, mais nous l'avons réalisée dans ce cas avec 55 % de rendement. Nous ne parlerons pas de la technique de la réaction de Pfitzinger, bien connue.

1° Caproyl-2 thiophène $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OS}$ (I, $n=4$), E_{11} 136° , d_4^{27} $1,0463$, n_D^{27} $1,5299$. Acide méthyl-6 butyl-3 thiényl-(2'.2) cinchoninique $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$ (II, $n=3$), F 238° (déc.), poudre cristalline (benzène). Méthyl-6 butyl-3 thiényl-(2'.2) quinoléine $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NS}$ (III, $n=3$), E_{18} 265° , F 81° , aiguilles incolores (alcool); picrate $F_{\text{inst.}}$ 186° , cristaux jaunes (benzène). 2° Heptoyl-2 thiophène (⁵) $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OS}$ (I, $n=5$), E_{13} 152° , d_4^{15} $1,0384$, n_D^{18} $1,5265$. Acide méthyl-6 amyl-3 thiényl-(2'.2) cinchoninique $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NS}$ (II, $n=4$), $F_{\text{inst.}}$ 182° , poudre (benzène) méthyl-6 amyl-3 thiényl-(2'.2) quinoléine $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NS}$ (III, $n=4$), F 65° , cristaux incolores (éther de pétrole); picrate $F_{\text{inst.}}$ 163° , cristaux jaunes (benzène). 3° Octoyl-2 thiophène $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OS}$ (I, $n=6$), $E_{23,3}$ 181° , d_4^{26} $1,0115$, n_D^{20} $1,5186$. Condensation avec l'isatine; acide hexyl-3 thiényl-(2'.2) cinchoninique $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NS}$, $F_{\text{inst.}}$ 212° , petits cristaux (benzène), décarboxylé en hexyl-3 thiényl-(2'.2) quinoléine $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NS}$, F 34° cristaux incolores (éther de pétrole); picrate $F_{\text{inst.}}$ 161° . 4° Nonoyl-2 thiophène $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{OS}$ (I, $n=7$) E_{18} 185° , d_4^{26} $1,00$, n_D^{20} $1,5150$. Acide méthyl-6 heptyl-3 thiényl-(2'.2) cinchoninique $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{NS}$ (II, $n=6$), F 152° . Méthyl-6 heptyl-3 thiényl-(2'.2) quinoléine $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NS}$ (III, $n=5$), F 52° ; picrate $F_{\text{inst.}}$ 192° , petites aiguilles jaunes (benzène). 5° Décoyl-2 thiophène $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OS}$ (I, $n=8$), E_{17} 194° , d_4^{26} $0,989$, n_D^{20} $1,5120$. Acide méthyl-6 octyl-3 thiényl-(2'.2) cinchoninique $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{NS}$ (II, $n=7$) F 153° . Méthyl-6 octyl-3 thiényl-(2'.2) quinoléine $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NS}$ (III, $n=7$), F 50° ; picrate $F_{\text{inst.}}$ 162° . 6° Undécoyl-2 thiophène $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{OS}$ (I, $n=9$), $E_{15,5}$ $205^\circ, 5$, d_4^{26} $0,980$, n_D^{20} $1,5099$. Acide méthyl-6 nonyl-3 thiényl-(2'.2) cinchoninique $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{NS}$ (II, $n=8$), F 143° . Méthyl-2 octyl-3 thiényl-(2'.2) quinoléine $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NS}$ (III, $n=8$), F 67° , cristaux incolores (éther de pétrole); picrate $F_{\text{inst.}}$ 127° . 7° Lauroyl-2 thiophène (⁶) $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{OS}$ (I, $n=10$), E_{17} 217° , d_4^{26} $0,9742$, n_D^{20} $1,5058$. Acide méthyl-6 décyl-3 thiényl (2'.2) cinchoninique $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{NS}$ (III, $n=9$), F 152° , cristaux (benzène). Méthyl-6 décyl-3 thiényl-(2'.2) quinoléine $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NS}$ (III, $n=9$), E_{20} 300° , F 68° , cristaux incolores (éther de pétrole).

(⁴) MOURY, RENOLL et HUBER *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1946, p. 1105.

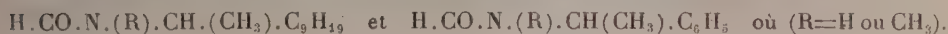
(⁵) Déjà préparé par Schleicher (*Ber. d. chem. Ges.*, **20**, 1887, p. 1744).

(⁶) Déjà obtenu par Ralston et Christensen (*Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1937, p. 194).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle réaction de certaines formamides substituées.* Note de MM. MAURICE MÉTAYER et PIERRE MASTAGLI, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours d'une étude entreprise sur les formamides substituées, nous avons, pour préciser certaines conditions opératoires, été amenés à étudier l'action de la chaleur et du nickel Raney sur ces amides.

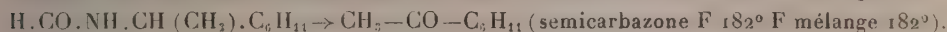
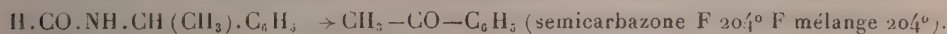
Nous avons traité par la chaleur seule, les formamides suivantes :



A 180, 200, 220°, nous récupérons intégralement la quantité de formamide mise en réaction. A partir de 225°, il commence à se faire des produits de condensation et de résinification dont le pourcentage croît avec la température.

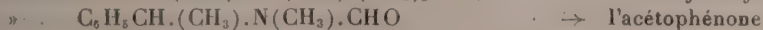
Par contre, en présence de nickel Raney, l'action est extrêmement nette. Si au-dessous de 190° on récupère la formamide mise en œuvre, par contre à partir de 190° une partie de l'amide entre en réaction.

C'est ainsi, qu'ayant chauffé 5^g de $\text{H.CO.NH.CH.}(\text{CH}_3).(\text{CH}_2)_8\text{-CH}_3$ et 2^g de nickel Raney pendant 5 heures à 200°, nous avons obtenu 1^g, 5 d'un liquide possédant les constantes suivantes : $E_{20}^{120^\circ}$; n_D^{32} 1,4290. Il fut identifié, avec la méthylnonylcétone (semicarbazone F 122°. Fusion mélangée avec la semicarbazone de synthèse F 122°), (2.4-dinitrophénylhydrazone F 60°. Fusion mélangée avec la 2.4-dinitrophénylhydrazone de synthèse F 60°). L'autre partie est la formamide qui n'est pas entrée en réaction. Nous avons étudié le comportement d'autres amides du même type, mais possédant un noyau, placées dans les mêmes conditions. C'est ainsi que nous avons obtenu les résultats suivants :



(2.4-dinitrophénylhydrazone F 158°. F mélange 158°).

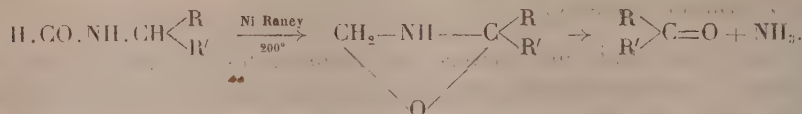
Nous avons voulu étendre la réaction aux amides secondaires. Nous avons alors remarqué que, même en élevant la température, la réaction ne se faisait plus ou se faisait mal. Les rendements sont de l'ordre de quelques pour 100. Nous avons obtenu :



Ainsi, l'introduction d'un radical sur l'azote diminue considérablement les rendements. Nous pensons qu'il y a, sous l'action du nickel Raney, apparition

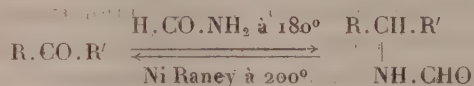
d'un composé intermédiaire, mais sa formation serait entravée par un radical sur l'azote; cela expliquerait la diminution considérable du rendement observé.

Nous proposons, pour notre réaction, le schéma suivant :



Nous avons recherché sous quelle forme l'azote se détachait. Il se dégage sous forme d'ammoniac et non de méthylamine, même dans le cas des amides secondaires.

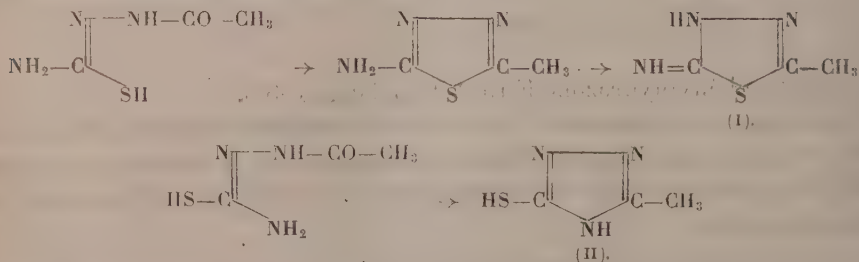
Il est très intéressant de remarquer que cette réaction est l'inverse de celle de Leuckart-Wallach qui permet de passer d'une cétone à un dérivé formylé d'amine; nous avons en effet



Nous nous proposons d'étendre la réaction d'abord à d'autres types de formamides et ensuite aux autres amides.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles méthodes d'obtention d'hétérocycles dérivés de la thiosemicarbazide*. Note de M. MAURICE GIRARD, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acétylthiosemicarbazide $\text{NH}_2\text{---C}(\text{SH})=\text{N---NH---CO---CH}_3$, obtenue par l'action de l'anhydride acétique sur la thiosemicarbazide, est susceptible, comme l'ont montré Freund et Meinecke (1) de se déshydrater et de se cycliser selon deux modes représentés par les schémas suivants et aboutissant à la formation des composés (I) et (II)

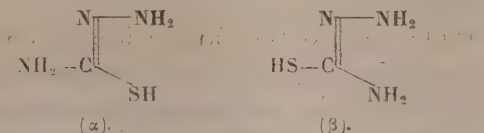


Tout se passe comme si (2) la thiosemicarbazide se comportait suivant les

(1) *Ber. d. chem. Gesells.*, 29, 1896, p. 2511.

(2) M. FREUND, *Ber. d. chem. Gesells.*, 29, 1896, p. 2483.

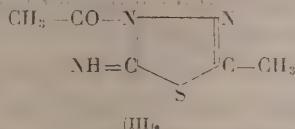
deux formes stéréoisomères (α) et (β)



La forme (I), ou C-méthyl-imino-thiodiazoline, se prépare par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acétylthiosemicarbazide; la forme (II) ou C-méthyl-mercapto-triazol s'obtient en chauffant l'acétylthiosemicarbazide à une température légèrement supérieure à son point de fusion.

Ces deux composés (I) et (II), provenant de la cyclisation du même corps, l'acétylthiosemicarbazide, ont des propriétés très différentes l'un de l'autre. La C-méthyl-imino-thiodiazoline est basique et donne des sels avec les acides minéraux (chlorhydrate F 110°). Le C-méthyl-mercapto-triazol est acide et donne des sels avec les bases fortes.

Reprenant les expériences de Freund et Meinecke, nous avons pu observer que l'action de l'anhydride acétique en excès sur la thiosemicarbazide ne se limitait pas à la formation d'acétylthiosemicarbazide, mais qu'il se produisait concurremment, et en quantité d'autant plus importante que la température était plus élevée, le dérivé acétylé de la C-méthyl-imino-thiodiazoline (formule III).



L'acétylthiosemicarbazide et le composé (III) ont pu être séparés en utilisant leur différence de solubilité dans l'eau. Nous avons reconnu la nature de (III), d'une part en l'identifiant au produit d'acétylation de la C-méthyl-imino-thiodiazoline (épreuve du mélange des P.F. 292°), d'autre part en l'hydrolysant par les alcalis avec retour à la C-méthyl-imino-thiodiazoline.

De plus, nous avons observé un phénomène qui nous semble remarquable et inattendu. Si l'on dissout l'acétylthiosemicarbazide dans une solution aqueuse de lessive de soude à 5 % environ, on obtient, après quelques jours de contact à la température ordinaire, non pas la thiosemicarbazide comme on pouvait s'y attendre étant donné l'hydrolyse généralement facile du groupement hydrazidique par les alcalis, mais le C-méthyl-mercapto-triazol (II). La même réaction est d'ailleurs accélérée par chauffage (une heure environ à l'ébullition à reflux). On isole le C-méthyl-mercapto-triazol en le précipitant de sa solution alcaline par de l'acide chlorhydrique. Cette réaction de déshydratation et de cyclisation de l'acétylthiosemicarbazide sous l'influence de la soude aqueuse diluée, qui constitue d'ailleurs un excellent mode de

préparation du C-méthyl-mercapto-triazol, s'effectue contre toute attente au lieu de l'hydrolyse.

Nous basant ensuite sur l'extrême facilité de cyclisation de l'acétylthiosemi-carbazide sous l'action de la chaleur, de l'anhydride acétique, du chlorure d'acétyle et même de la soude, comme nous l'avons montré, nous avons pensé pouvoir peut-être passer²² de la forme (I) à la forme (II), ou inversement, sous l'influence des bases fortes ou des acides forts, soit à froid, soit à chaud. Mais une fois obtenus, les hétérocycles (I) et (II) se montrent parfaitement stables, et dans aucun cas nous n'avons pu provoquer la transposition cherchée.

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *Les éléments de la flore bryologique des environs de Paris.*

Note (1) de M. **RAYMOND GAUME**, présentée par M. Roger Heim.

La région parisienne, comprenant un territoire d'environ 100^{km} de rayon autour de la capitale, possède une végétation bryologique riche et variée, qui a déjà été étudiée notamment par E. Bescherelle, F. Camus, G. Dismier, P. Allorge et Ch. Douin. Aucun travail d'ensemble n'avait cependant été fait, jusqu'à présent, sur la flore muscinale de nos environs ainsi délimités; c'est cette étude que nous avons entreprise, en préparant un catalogue complet des Muscinées rencontrées jusqu'à ce jour sur l'étendue de ce territoire.

L'étude des différents éléments qui composent la flore bryologique parisienne fera l'objet de la présente communication.

La végétation muscinale des environs de Paris comprend un peu plus de 500 espèces (525) inventoriées jusqu'à ce jour, soit : 25 Sphaignes, 367 Mousses et 133 Hépatiques qui se répartissent comme il suit entre les divers éléments ci-après : 57 % sont des circumboréales, 8 % des cosmopolites, 1,5 % des euatlantiques, 12,5 % des subatlantiques, 9 % des méditerranéennes-atlantiques, 10,5 % des subméditerranéennes, enfin 1,5 % représente un reliquat d'espèces dont la répartition est encore mal connue en raison de leurs petites dimensions, et qui sont presque toutes signalées d'Europe seulement, comme tel est le cas pour beaucoup d'*Ephemerum*.

Espèces circumboréales. — Ces espèces, propres aux climats tempérés, ont une aire d'extension très vaste; on les rencontre tant en Europe qu'en Asie septentrionale et en Amérique du Nord. Comme on peut le constater ci-dessus, les circumboréales comprennent un peu plus de la moitié du contingent des Muscinées des environs de Paris. Parmi ces espèces circumboréales, quelques-unes peuvent manquer sur de vastes étendues; les unes sont absentes du Nouveau Monde, et ont reçu le nom d'*eurasiatiques*, telles qu'*Eurhynchium striatum* et *Frullania dilatata*; les autres, *Rhytidiadelphus loreus* et *Frullania*

(1) Séance du 8 septembre 1947.

Tamarisci, n'ont pas encore été signalées en Asie; ce sont des *européennes-boréoaméricaines*. Par contre, certaines autres Muscinées circumboréales, débordant des limites de leur aire, se retrouvent dans l'hémisphère Sud dans des régions à climat comparable; tel est le cas de *Bartramia pomiformis* qui existe aussi en Nouvelle-Zélande. C'est là un cas de disjonction australe. Quelques espèces circumboréales présentent des disjonctions tropicales dans leur aire de répartition; un bon exemple en est fourni par *Orthotricum affine* que Demaret et Leroy viennent de découvrir au Congo Belge.

Espèces cosmopolites. — Les Muscinées appartenant à ce groupe se rencontrent dans le monde entier, sous tous les climats. La flore parisienne en possède une quarantaine, parmi lesquelles on peut citer : *Sphagnum palustre*, *Mnium rostratum*, *Hedwigia albicans*, *Marchantia polymorpha*.

Espèces atlantiques. — Se divisent en *euatlantiques*, dont l'aire couvre une partie ou l'ensemble du domaine atlantique, sans en dépasser les limites orientales (Allorge), et en *subatlantiques*, moins exigeantes au point de vue climatique, qui s'avancent plus ou moins en Europe centrale, hors des limites du domaine atlantique. Les espèces euatlantiques sont très rares aux environs de Paris; *Lepidozia pinnata* et *Scapania gracilis*, des grès de la forêt de Fontainebleau, en sont de bons exemples. Les subatlantiques y sont beaucoup mieux représentées (12,5 %); *Neckera pumila*, Mousse des troncs de hêtre, appartient à cette catégorie. Les subatlantiques se retrouvent en nombre assez important en Amérique du Nord, d'où le nom d'*euryatlantiques* qui leur est souvent donné dans ce cas; *Campylopus flexuosus* et *Isoetecium myosuroides*, communs dans nos environs, sont des euryatlantiques.

Espèces méditerranéennes. — Comprennent les *euméditerranéennes*, qui ne quittent guère le Bassin méditerranéen, les *méditerranéennes-atlantiques* répandues dans tout le Bassin méditerranéen, mais qui empruntent les différents districts du domaine atlantique pour remonter jusqu'en Grande-Bretagne et même en Norvège méridionale, enfin les *subméditerranéennes*, qui débordent largement, soit vers l'Europe centrale, soit vers l'Europe occidentale, mais dont le centre principal de dispersion est la région méditerranéenne.

Les Muscinées euméditerranéennes sont presque absentes de la région parisienne; c'est à peine si l'on peut citer, comme appartenant à ce groupe, *Oxymitria pyramidata*, Hépatique localisée sur quelques plateaux de grès de la forêt de Fontainebleau. Les Muscinées méditerranéennes-atlantiques sont mieux représentées dans nos environs; telles sont *Tortella niida*, *Bryum canariense*, *Gongylanthus ericetorum*, *Cololejeunea minutissima*. Plusieurs méditerranéennes-atlantiques se rencontrent aussi en Amérique septentrionale, où elles présentent, pour la plupart, une disjonction californienne de leur aire d'extension.

Enfin, les Muscinées subméditerranéennes, dont beaucoup sont signalées

dans tout l'hémisphère boréal et se rattachent par là aux circumboréales, mais dont l'abondance est plus grande sur le pourtour de la Méditerranée, où elles fructifient généralement, sont assez fréquentes dans nos environs. On peut citer de la région parisienne : *Barbula vinealis*, *Pottia Starkeana*, *Targionia hypophylla*, qui sont des subméditerranéennes en Europe.

Espèces montagnardes. — Enfin, pour terminer, signalons que l'élément orophile, qui se répartit entre les différentes catégories d'espèces indiquées plus haut, est, lui aussi, représenté dans les environs de Paris. C'est chez les circumboréales que l'on trouve le plus d'espèces montagnardes comme il va de soi. *Sohagnum Girgensohnii*, *Dicranum fulvum*, *Pterigynandrum filiforme*, *Ptilidium ciliare*, *Harpanthus scutatus*, sont autant de circumboréales montagnardes, d'ailleurs rarissimes dans la région parisienne.

Conclusions. — L'analyse des divers éléments de la flore muscinale de la Région parisienne nous montre que cette région, comme tous les pays à climat tempéré, est dominée par l'élément circumboréal, mais que le pourcentage relativement élevé des éléments atlantique et méditerranéen réunis que l'on y observe (33,5 %) prouve à l'évidence qu'elle est encore sous l'influence du climat océanique, et appartient, pour cette raison, au domaine atlantique. Quant aux espèces orophiles, réfugiées dans des stations froides et humides, elles font ici figure de reliques glaciaires.

CHIMIE AGRICOLE. — *Existence dans les superphosphates de deux états de P_2O_5 hydrosoluble.* Note ⁽¹⁾ de M. HENRI MARGULIS, présentée par M. Albert Demolon.

On peut constater qu'en épuisant un échantillon de 1^{er} de superphosphate, à plusieurs reprises, par des volumes de 100^{cm} d'eau, pendant une heure pour chaque traitement, il suffit de cinq traitements pour enlever pratiquement la totalité de l'acide phosphorique de l'échantillon (*Ann. Agr.*, 4, 1946). Pour doser l'acide phosphorique soluble d'un superphosphate, il suffirait donc de réunir la totalité des liquides provenant des cinq traitements et d'y doser P_2O_5 .

Mais il est intéressant de doser séparément l'acide phosphorique extrait dans chacune des opérations successives. De la comparaison des résultats partiels on peut, en effet, déduire des renseignements sur la composition du produit.

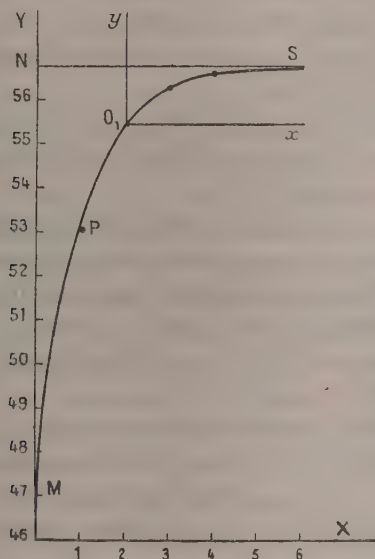
Il s'agit ici d'un superphosphate industriel choisi au hasard. Un échantillon de 1^{er} est agité pendant une heure avec 100^{cm} d'eau. On centrifuge et l'on dose volumétriquement P_2O_5 dans le liquide surnageant. On trouve 53,07 en centimètres cubes de liqueur N/10 (P_2O_5 /60 par litre). Le résidu solide, bien

(1) Séance du 11 août 1947.

égoutté, est remis en suspension dans 100 cm^3 d'eau et agité pendant une heure. On recommence les mêmes opérations et l'on trouve, exprimé avec la même unité, 2,35. Dans les mêmes conditions un troisième épuisement donne 0,85, un quatrième 0,33.

On représente les résultats sur un graphique en portant sur des axes de coordonnées rectangulaires OX, OY, en abscisses les numéros d'ordre des épuisements (ce qui revient à prendre 100 cm^3 comme unité de volume du liquide d'épuisement) et comme ordonnées la totalité de P_2O_5 déjà extrait, évaluée en centimètres cubes de solution N/10.

Il est visible sur le graphique obtenu que l'opération s'effectue suivant deux



régimes bien différents. A partir du deuxième point, O_1 , la courbe qui joint les derniers points, prolongée, a une allure bien régulière et admet nettement une asymptote NS dont l'ordonnée ON est très sensiblement de 56,75. Cette quantité, que nous appellerons A, exprime évidemment la quantité totale de P_2O_5 soluble à l'eau et contenue dans l'échantillon. Cette courbe peut, par extrapolation, être prolongée jusqu'à l'axe des Y qu'elle coupe en un point M d'ordonnée 47 environ. La quantité $MN = 9,7$ représente la quantité de P_2O_5 provenant, par hydrolyse probablement, d'un constituant de superphosphate C_2 , un autre constituant, C_1 (phosphate monocalcique), se dissolvant directement.

Le premier point déterminé expérimentalement est un peu au-dessous de la ligne théorique OMO, S, et cela pour deux raisons : d'abord parce que le phosphate monocalcique n'est pas soluble dans l'eau en toutes proportions ;

ensuite parce que dans les premières portions du liquide d'épuisement la concentration du phosphate monocalcique C_1 est grande et retarde ainsi la décomposition du composé C_2 .

On pourrait, évidemment, se contenter des résultats obtenus par extrapolation. Mais on peut en éviter les risques. Choisissons en effet, comme nouveaux axes de coordonnées, deux axes O_1x et O_1y parallèles aux premiers et passant par le point O_1 d'ordonnées $X = 2$, $Y = 55,42$. On peut déterminer graphiquement, sans erreur considérable, les coefficients angulaires des tangentes menées, au delà de O_1 , aux différents points de la courbe. On constatera que ces coefficients angulaires dy/dx sont sensiblement proportionnels à la différence $a - y$, où a égale A diminué de l'ordonnée de la nouvelle origine. Cela veut dire que, en chaque point de cette courbe, la vitesse de dissolution est proportionnelle à la quantité de P_2O_5 restant encore à dissoudre.

On peut donc écrire : $dy/dx = k(a - y)$.

Par intégration on a : $-L(a - y) = kx + C$.

Pour le point O_1 on a $x = 0$; $y = 0$. D'où $C = -La$ et l'équation prend la forme : $L[1 - (y/a)] + kx = 0$.

A l'aide des données correspondant à deux points expérimentaux, on pourra calculer les constantes a et k . En particulier on trouve pour a , dont nous avons donné plus haut la signification, la valeur 1,39 qui, ajoutée à 55,42, ordonnée de O_1 , donne 56,81, nombre très voisin de la valeur de A (56,75) trouvée par extrapolation comme valeur de P_2O_5 , total extrait par épuisement de l'échantillon de superphosphate.

Avec l'équation munie de ses coefficients numériques, on détermine mathématiquement, pour chaque valeur de x , la valeur correspondante de y . Pour $x = -2$, on trouve $Y = -7,84$, ordonnée du point M dans le système O_1xy . On en déduit $C_1 = 56,81 - 7,84 = 47,48$, voisin aussi du nombre trouvé par extrapolation.

Sans préjuger de la composition du constituant C_2 , la mise en évidence de l'existence dans le superphosphate de deux états de P_2O_5 dont le mode de solution dans l'eau diffère, constitue un fait digne d'être signalé.

ZOOLOGIE. — *Tortue luth*, *Dermatochelys coriacea* (L.), observée à Concarneau.

Note (1) de MM. HENRI BOUXIN et RENÉ LEGENDRE, présentée par M. Louis Fage.

Le 21 août 1947, un pêcheur de Moustierlin aperçut près de Beg Meil une Tortue luth empêtrée dans des orins de casiers à homards qu'elle entraînait vers l'île aux Moutons. Elle était escortée de Pilotes [*Naucrates ductor* (L.)] et

(1) Séance du 8 septembre 1947.

de Rémoras [*Echeneis remora* (L.)] qui la suivirent jusqu'à terre et dont quelques-uns purent être capturés. La Tortue fut remorquée et échouée sur la plage de Beg Meil où le pêcheur l'exhiba. Après quatre jours pendant lesquels elle fut exposée sur le sable, au soleil, et remise à l'eau chaque nuit, elle mourut. Nous pûmes alors acquérir sa dépouille et la ramener au laboratoire maritime de Concarneau où elle fut autopsiée.

C'était une femelle de 1^m,90 de longueur totale dont l'envergure maxima, les ailerons antérieurs étendus, atteignait 2^m,25. Elle était donc à peine plus petite que celle de septembre 1925 (1^m,93), un peu plus longue que celle de mai 1896 (1^m,75) et d'août 1930 (1^m,80), toutes rencontrées dans la baie de la Forêt⁽²⁾.

Nous ne donnons pas les mensurations que nous en fîmes, en tous points comparables à celles déjà publiées par nous (1930), Desbrosses (1932) et Heldt (1933).

Dans l'intestin antérieur, nous trouvâmes en grand nombre des débris d'Amphipodes de l'espèce *Hyperia galba* (Montagu).

A la limite de l'intestin antérieur à épithélium réticulé et de l'intestin postérieur plus mince, nous détachâmes de la paroi, où elle était encastrée, une masse crémeuse tachée de vert, consistante et élastique, grossièrement hémisphérique, de $43 \times 37 \times 25^{\text{mm}}$, dont on pouvait séparer des rubans décolorés. Cette concrétion, fétide, ne donna pas les réactions de l'acide urique; elle présentait faiblement celle des phosphates. De telles formations ont déjà été signalées dans la même région de l'intestin par l'un de nous en 1925 et par Heldt chez la Luth de Gabès en 1933.

Les ovaires contenaient des œufs nombreux, peu développés, les plus gros mesurant 5^{mm}. Cela s'accorde avec notre observation de septembre 1925, tandis que les deux femelles tunisiennes de Heldt, vues en mai, avaient des ovules bien plus gros et que celle du Pornic, ouverte le 10 juillet 1765 par Fougeroux de Bonderoy, avait des œufs gros comme des oranges. Serait-ce l'indication, comme Heldt se l'est demandé, que certains individus peuvent pondre dans nos régions au début de l'été?

Depuis notre Note de 1930, deux Tortues luth ont été vues dans le Golfe de Gascogne, le 6 décembre 1930, près de Saint-Jean-de-Luz, par Brascassat et le 3 juin 1932, en baie d'Etel, par Desbrosses. Une a échoué sur la côte d'Oldenbourg en août 1930 (Greve), une a été prise sur la côte du Portugal, à Povoa de Varzin, en 1936 (Nobre). En Méditerranée, Heldt en a eu 5 en Tunisie en 1930 et 1933; une a été vue en Adriatique en 1930 (Babié), une autre en Égypte en 1936 (Faouzi). D'autres ont été signalées dans l'Atlantique occidental, au large du Maine et aux Bermudes (Babcock), au Brésil (Schubert).

(2) L. VAILLANT, *Comptes rendus*, 123, 1896, p. 654; R. LEGENDRE, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 380; J. et H. BOUXIN et R. LEGENDRE, *Bull. Soc. zool.*, 55, 1930, p. 521.

Une a été prise dans le détroit de Tatarie le 10 octobre 1936, ce qu'Emelianov considère comme une preuve du réchauffement des régions arctiques. Dans une série de publications, Deraiyagala a décrit la ponte sur les plages de Ceylan, la vie embryonnaire et quelques individus de petites tailles.

Toutes les Tortues luth observées dans nos régions sont des adultes de 1^m,50 à 2^m,50, pesant 200 à 500^{ks}. On en a vu en toutes saisons, même en décembre et en février, mais leurs captures, toujours isolées, sont plus nombreuses en période chaude, surtout en mai et en août; approchent-elles des côtes pour pondre ou bien suivent-elles des dérives d'eaux chaudes? Certaines années, on en a signalé en plusieurs points de l'Atlantique oriental, par exemple en 1930 (6 individus), 1933 (3), 1925 (2); leurs déplacements sont-ils favorisés par certaines conditions météorologiques et océaniques spéciales?

BIOLOGIE QUANTIQUE. — *Considérations théoriques en Biologie.*

Note ⁽¹⁾ de M^{me} PAULETTE DESTOUCHES-FÉVRIER.

1. En constatant que la physique moderne se présente sous forme de théories, on est amené à se demander s'il est possible de constituer des théories analogues en biologie. A priori rien ne s'y oppose, mais c'est seulement leur adéquation aux résultats d'expériences qui permettra de répondre à cette question. Cependant on peut déjà examiner les caractères fondamentaux que devrait présenter une telle théorie.

2. Il faut poser d'abord que son but, comme celui d'une théorie physique, est le calcul de prévisions concernant les résultats de mesures ultérieures à partir des résultats de mesures initiales. Cette supposition entraîne que tous les résultats de la théorie générale des prévisions ⁽²⁾ sont valables ici. On remarquera, d'autre part, que toute mesure, qu'elle soit physique ou biologique, s'exprime en termes de physique.

3. Si l'étude d'un être vivant ne faisait intervenir que des considérations de physique macroscopique, un tel être pourrait être considéré comme un système physique limité par une membrane, effectuant des échanges avec l'extérieur, et évoluant d'une manière particulière. Mais des raisons tirées de l'expérience conduisent à admettre que des phénomènes de microphysique interviennent d'une manière essentielle dans les phénomènes biologiques : par exemple, mutations produites par des rayonnements à effets exclusivement microscopiques, ou effets produits par un petit nombre de molécules de certains types; plus généralement, importance du mécanisme de certaines réactions chimiques

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} septembre 1947.

⁽²⁾ JEAN-LOUIS DESTOUCHES, *Principes fondamentaux de Physique théorique*, 2, Paris, 1942; PAULETTE DESTOUCHES-FÉVRIER, *Essai sur la structure des théories physiques* (Thèse, Sciences, Paris, 1945).

dont l'explication exige l'intervention de la mécanique ondulatoire (effets de mésomérie, d'échange, de résonance, de barrières de potentiel). Ainsi *une théorie biologique*, au sens où nous l'envisageons ici, *impose la prise en considération de phénomènes quantiques*. Pour cette raison, *un être vivant ne peut pas, à l'échelle de la microphysique, être considéré comme un système physique*, car, par suite de l'indiscernabilité des corpuscules élémentaires, on ne peut pas dire [ainsi que l'a déjà remarqué Bohr ⁽³⁾] qu'un certain atome appartient ou non à un être vivant. Ce qui constitue un *système physique* et peut être étudié isolément (pendant un certain intervalle de temps à une approximation fixée), c'est l'ensemble d'un ou plusieurs êtres vivants avec le milieu nourricier qui les entoure. Alors, au point de vue physique, l'unité constituée par un être vivant disparaît et ne se distingue pas du reste du système; mais du point de vue biologique il y a, dans un tel être, une unité qui subsiste au sein du milieu considéré. Il en résulte qu'*une théorie biologique ne saurait se réduire à une théorie physique* (à la théorie des quanta par exemple).

4. La complémentarité biologique de Bohr ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ apparaît ainsi comme essentielle : l'aspect physico-chimique et l'aspect biologique global sont complémentaires et doivent être pris tous deux en considération. Or en théorie générale des prévisions on peut établir ce théorème : *Lorsque dans l'étude d'un système deux aspects complémentaires (qui s'excluent mutuellement) doivent être pris simultanément en considération, une théorie non contradictoire décrivant adéquatement cette complémentarité est nécessairement une théorie subjectiviste*, c'est-à-dire une théorie ayant une structure de théorie ondulatoire : le système observé n'a pas d'état objectif, les éléments de prévision (analogues à des fonctions d'ondes) possèdent un caractère irréductible et obéissent au principe de décomposition spectrale. Ainsi *une théorie biologique est nécessairement une théorie subjectiviste*, ce qui en fixe déjà la structure générale et entraîne de nombreuses conséquences; en particulier elle est essentiellement indéterministe, ce qui introduit dans ce domaine un point de vue nouveau excluant à la fois mécanisme et finalisme absolus.

5. A un élément de prévision $X(t)$ d'une telle théorie, on peut faire correspondre univoquement (mais non biunivoquement) une fonction d'ondes $\psi(t)$ de la mécanique ondulatoire qui décrira l'aspect physico-chimique du système observé (avec respect des conditions d'indiscernabilité). Toute description de ce système par des fonctions d'ondes est incomplète. Il en résulte que l'évolution d'un système contenant des êtres vivants est différente de celle d'un système formé des mêmes atomes, mais ne contenant pas d'êtres vivants; ceci

⁽³⁾ NIELS BOHR, *La théorie atomique et la description des phénomènes*, p. 110 (Gauthier-Villars, Paris, 1932).

⁽⁴⁾ Voir LOUIS DE BROGLIE, *Physique et microphysique*, Paris, 1947, p. 160.

fournit une explication de la différence entre les résultats d'expériences faites *in vivo* et *in vitro*.

6. A la lumière des considérations précédentes, on peut reprendre les raisonnements de M. Fernand Pasquier ⁽⁵⁾ sur l'autocatalyse dans les systèmes protéiques (inspirés par les importants travaux de Pascual Jordan). Comme un $\psi(t)$ peut provenir de plusieurs $X(t)$ lorsqu'il y a intervention d'éléments vivants, il y a un beaucoup plus grand nombre de fonctions $X(t)$ à entrer en résonance que dans le cas purement physico-chimique, d'où effet autocatalytique beaucoup plus accentué que dans le cas inerte, ou même existence d'un tel effet qui n'aurait pas eu lieu dans le cas inerte. Des différences semblables se rencontreraient sur bien d'autres exemples de biochimie où des effets de résonance quantique interviennent, notamment en ce qui concerne les diastases, et les réactions *in vivo*.

La séance est levée à 15^h 45^m.

L. B.

(5) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1070.